

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-335324

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 21/316

21/312

21/768

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316

21/312

21/90

P

G

C

J

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-138860

(22) 出願日

平成9年(1997)5月28日

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72) 発明者 中村 隆司

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 澤 清隆

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(74) 代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

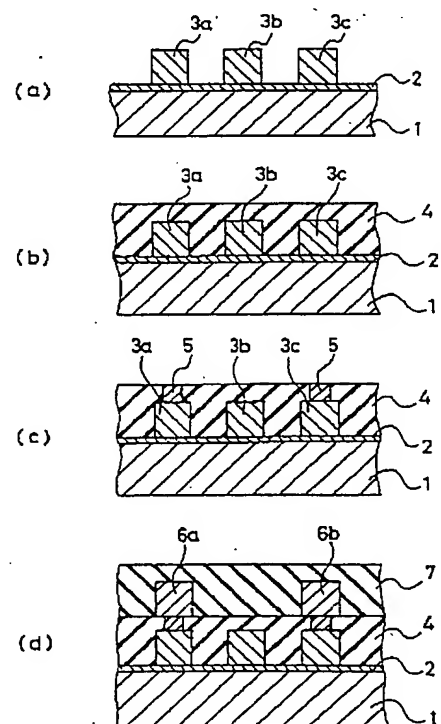
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 絶縁層の比誘電率を従来に比べて低減することを可能にした半導体装置及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板1上に絶縁層2、4、7を介して導電層からなる下層配線3a~3c及び上層配線6a、6bを設けた半導体装置の製造方法において、無機及び/又は有機樹脂を溶解した溶液を半導体基板1上に塗布し、この樹脂を高エネルギー線の照射により硬化させて絶縁層4を形成すると共に、その硬化開始以降に絶縁層4内でガスを発生せしめて絶縁層4を低密度化することにより、絶縁層4の比誘電率を2.7未満にする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上に絶縁層を介して少なくとも1層の導電層からなる配線構造を設けた半導体装置の製造方法において、無機及び／又は有機樹脂を溶剤中に溶解した溶液を半導体基板上に塗布し、前記樹脂を高エネルギー線の照射により硬化させて絶縁層を形成すると共に、その硬化開始以降に該絶縁層内でガスを発生せしめることにより該絶縁層を低密度化することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 硬化前の前記樹脂を熔融して前記絶縁層を平坦化するようにした請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記樹脂が二酸化ケイ素の前駆体である請求項1又は2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 前記樹脂が水素シルセスキオキサン樹脂を主体とするものである請求項1又は2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記高エネルギー線が電子線、紫外線、X線からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 前記溶液に添加剤を加え、前記樹脂の硬化開始以降に前記絶縁層内で該添加剤によってガスを発生せしめるようにした請求項1乃至5のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記添加剤は沸点、蒸気圧曲線及び前記樹脂に対する親和性の少なくとも1つが前記溶剤とは異なるものである請求項6に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】 前記添加剤は0～800℃の温度範囲で熱又は前記樹脂との相互作用により揮発又はガスを発生し、かつ前記溶剤に可溶性1種又は2種以上の物質である請求項6又は7に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか1項に記載の製造方法から得られた半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁層を介して少なくとも1層の導電層からなる配線構造を設けた半導体装置及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、絶縁層の比誘電率を従来に比べて低減するようにした半導体装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の微細化、即ち半導体装置の高集積化に伴い、半導体基板上には多層配線構造が採用されるようになってきている。このような半導体装置の絶縁層としては、配線間の寄生容量を低減するために酸化ケイ素を主体とする材料が一般に使用されている。

【0003】また、半導体素子の微細化により配線間隔が縮小されて配線間のアスペクト比が高くなる傾向にあ

るので、絶縁層には膜厚が厚く、かつ配線間への充填性が優れていることが要求されている。このような要求を満足する絶縁層の形成方法として、スピンコート法等により半導体基板上に水素シルセスキオキサン樹脂を塗布し、これを焼成することにより絶縁層を形成することが提案されている。

【0004】しかしながら、近年の半導体装置では配線間隔が0.18μmより狭くなるような高集積回路が設計されており、このような高集積回路では絶縁層の比誘電率を2.7未満にすることが要求されているのに対し、上記水素シルセスキオキサン樹脂から形成した絶縁層でさえ、この比誘電率を達成することはできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、絶縁層の比誘電率を従来に比べて低減することを可能にした半導体装置及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板上に絶縁層を介して少なくとも1層の導電層からなる配線構造を設けた半導体装置の製造方法において、無機及び／又は有機樹脂を溶剤中に溶解した溶液を半導体基板上に塗布し、前記樹脂を高エネルギー線の照射により硬化させて絶縁層を形成すると共に、その硬化開始以降に該絶縁層内でガスを発生せしめることにより該絶縁層を低密度化することを特徴とするものである。

【0007】また、本発明の半導体装置は、上記製造方法から得られたことを特徴とするものである。このように無機及び／又は有機樹脂を溶剤中に溶解した溶液を半導体基板上に塗布し、樹脂を高エネルギー線の照射により硬化させて絶縁層を形成すると共に、その硬化開始以降に該絶縁層内でガスを発生せしめて該絶縁層を低密度化することにより、絶縁層の比誘電率を2.7未満にすることが可能になる。従って、半導体基板上に絶縁層を介して少なくとも1層の導電層からなる配線構造を設けた半導体装置において、配線間隔が0.18μmより狭くなるような高集積回路であっても、配線間の寄生容量を十分に低減することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成について添付の図面を参照して詳細に説明する。図1は本発明の実施形態からなる半導体装置の製造工程を例示するものである。まず、図1(a)に示すように、表面に半導体素子(不図示)を形成した半導体基板(シリコンウエハ)1の全面にBPSG膜等を堆積し、これをリフローして下地絶縁層2を形成する。次いで、下地絶縁層2上にアルミニウム等の金属をスパッタリングして導電層を形成し、これを公知の方法でパターニングして下層配線3a, 3b, 3cを形成する。

3

【0009】次に、図1(b)に示すように、無機及び／又は有機樹脂を溶剤中に溶解した溶液を、半導体基板1の全面にスピンコート法等により塗布した後、高エネルギー線を照射することにより樹脂を硬化させて絶縁層4を形成する。このとき、絶縁層4内では樹脂の硬化過程又は硬化後にガスが発生するようになっており、このガスの発生によって絶縁層4を低密度化する。この低密度化は、絶縁層4が多孔質化することによって起こり、或いは絶縁層4の自由空間が増加することによって起こる。

【0010】次に、図1(c)に示すように、フォトリジストでマスクして、例えば下層配線3a、3c上の絶縁層4を選択的にエッチングすることにより、下層配線3a、3cにそれぞれ到達するスルーホール5を設けた後、全面にアルミニウム等の金属をスパッタリングして導電層を形成し、これをプラズマエッチングにより絶縁層4が露出するまでエッチバックすることにより、上記スルーホール5内に層間配線を残存させる。

【0011】次いで、図1(d)に示すように、下層配線3a～3c及び絶縁層4と同様の方法で、エッチバックされた表面上にそれぞれ上層配線6a、6b及び絶縁層7を形成する。このようにして半導体基板1の上に、下層配線3a～3c及び上層配線6a、6bからなる多層配線構造を形成し、これら配線が下地絶縁層2及び層間の絶縁層4、7によって電気的に絶縁する。上述の製造方法によって低密度化した絶縁層4は比誘電率を2、7未満にすることが可能である。

【0012】本発明において、絶縁層の比誘電率を2、7未満に低減するには、絶縁層の密度が低く、多孔性或いは自由空間が大きいことが必要であるが、このような多孔質を形成するに際し、膜強度、絶縁破壊、密着性、吸湿性などに悪影響を与えないことが必要である。このため、絶縁層の樹脂として二酸化ケイ素の前駆体の1つである水素シルセスキオキサン樹脂を用いることが好ましい。

【0013】水素シルセスキオキサン樹脂は、一般式 $(\text{HSiO}_{3/2})_n$ (n : 整数) で表される無機樹脂である。この水素シルセスキオキサン樹脂の分子量はポリケイ酸類等の分子量よりも大きいため、水素シルセスキオキサン樹脂を出発原料とするSOG膜は他の無機系のSOG膜よりも厚く形成することができる。また、水素シルセスキオキサン樹脂を出発原料とするSOG膜は、200℃程度からガラス転移する特性があるため、硬化温度を低下させることができ、しかも疎水基であるSi-H結合を終端とするシロキサン結合による網状構造を有するため、他の無機系のSOG膜よりも優れた耐水性を有している。

【0014】水素シルセスキオキサン樹脂等の樹脂を溶解するために使用する溶剤は特に限定されないが、この溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、

4

ヘキサン、ヘプタン、オキサン等の脂肪族系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等のエステル系溶剤、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等の鎖状シロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシクロシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサン等の環状シロキサン、テトラメチルシラン、ジメチルジエチルシラン等のシラン化合物等のシリコン系溶剤が挙げられ、また上記溶剤の2種以上を混合して使用することもできる。

【0015】無機又は有機樹脂を溶解した溶液には、ガスの発生を起こさせるための添加剤やガスの発生による気泡を均一に分散させるための分散安定剤や硬化反応を促進するための硬化促進剤等を予め含有させてもよい。また、半導体基板上に樹脂溶液を塗布した後、溶剤を除去し、樹脂の溶解によって半導体基板上の段差を埋め込むと共に絶縁層の凹凸を平坦化させるようにしてもよい。この場合、樹脂としては融点又は軟化点を有するものを使用することが好ましい。

【0016】半導体基板上の樹脂は、高エネルギー線を照射することにより硬化させる。この高エネルギー線としては、電子線、紫外線、X線等を使用することができ、これらを単独又は複数を組み合わせて使用するようにしてもよい。高エネルギー線の照射によれば、温度を低く抑えながら樹脂を硬化させることができる。例えば、樹脂を上記溶剤の沸点よりも低い温度で硬化させることが可能になる。これら高エネルギー線のうち、特に電子線を使用することが好ましい。

【0017】また、上述のように高エネルギー線の照射によって樹脂を低い温度で硬化させるので、樹脂として分子量1500以下の低分子量の水素シルセスキオキサン樹脂を使用することができる。このような低分子量の水素シルセスキオキサン樹脂は、基板に対する被覆平坦性に優れていると共に、基板上の配線等による段差への埋め込み性が優れているものの、高温に曝されると飛散して周辺機器を汚染し、しかも膜厚を減少させるという欠点がある。このため、炉中等で加熱硬化を行う場合には、水素シルセスキオキサン樹脂の低分子成分は予め除去されていた。しかしながら、高エネルギー線の照射によって低分子量の水素シルセスキオキサン樹脂の使用が可能になるのである。

【0018】樹脂の硬化反応の雰囲気は特に限定されないが、窒素雰囲気や酸素雰囲気のほか、水蒸気、アンモニア、一酸化窒素、オゾン等の特殊雰囲気下で行うようにしてもよい。また、硬化反応における架橋様式としては、ケイ素原子結合水素基の縮合反応による架橋やケイ素原子結合水素基とビニル基の付加反応による架橋、或いは従来型の無機又は有機SOGに見られるようなアル

コキシ基やシラノール基の縮合反応による架橋等が挙げられる。

【0019】上記樹脂は少なくとも溶剤又は添加剤を含んだ状態で硬化させる。すなわち、樹脂溶液が添加剤を含まない場合は、樹脂の硬化開始以降に溶剤によってガスの発生を起こすようにし、樹脂溶液が添加剤を含む場合は、樹脂の硬化開始以降に溶剤又は添加剤によってガスの発生を起こすようにする。いずれの場合も、ガスの発生は樹脂の硬化開始以降に起こす必要がある。これは、ガスの発生過程において樹脂が未硬化であると、樹脂が溶解するため所望の厚さの絶縁層を得られなくなったり、或いは絶縁層にクラックを生じてしまうからである。

【0020】ガスの発生を樹脂の硬化開始以降に起こすように制御するには、ガスの発生開始温度を高くしたり、樹脂の硬化開始温度を低く設定することにより、硬化開始温度において上記溶剤又は添加剤が化学的に安定であるようにすればよい。また、上記ガスの発生は緩やかな硬化の後、かつ完全硬化前に起こすことが好ましい。このようにガスの発生を完全硬化前に起こすことにより、絶縁層の多孔質化を効果的に行うことができる。

【0021】上述のガスの発生は、減圧下で行うようにしてもよい。ガスの発生を減圧下で行うことにより、ガスの発生を促進することができる。また、ガスの発生は、加熱によって行うほか、超音波や電磁波等のマイクロ波の印加によって行うようにしてもよい。ガスの発生をマイクロ波の印加によって行うことにより、製造工程全体としての処理温度を低下させることが可能になる。ガス発生後には、高エネルギー線の照射又は加熱により樹脂の硬化を更に進行させるようにする。この工程においても高エネルギー線を利用することにより処理温度を低下させることが可能になる。

【0022】なお、上述の添加剤は、ガスの発生を起こして絶縁層の多孔質化に寄与するが、必ずしも添加する必要はない。この添加剤は、樹脂及び溶剤に対する相溶性及び分散性が良好であることが好ましい。また、添加剤は、液体又は固体の単一成分或いは複数成分を混ぜて用いてもよく、必要に応じて分散安定剤や界面活性剤等の助剤を含有させてもよい。

【0023】添加剤のガスの発生としては、揮発（単純気化）、分解反応、化学反応（樹脂との反応も可能）等のガス化反応、昇華、或いは固体から液化後の気化などが挙げられる。特に、気化及び分解を起こす添加剤は、ガス発生後に系内に残存せず、半導体装置に悪影響を与えないので好ましい。添加剤からガスを発生する温度は、絶縁層の形成過程に適合させる必要があるため0～800℃の温度範囲であり、好ましくは25～400℃である。また、溶剤の大半が基板へ塗布した直後に蒸発し、しかる後に添加剤からのガス発生が起こることが好ましいので、添加剤からのガス発生の開始温度は溶剤の

沸点よりも高いことが好ましい。このような添加剤としては、塩基、過氧化物、有機酸塩、或いは炭酸塩を使用することが好ましい。

【0024】その他の添加剤としては、概ね200℃以上の沸点を有する有機溶剤、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、エーテル・アセタール、ケトン・アルデヒド、エステル、多価アルコール類、カルボン酸、無水物、フェノール類、含窒素化合物、含硫黄化合物、フッ素化合物、無機溶剤、シリコン類等を使用することができる。

【0025】炭化水素としては、アミルベンゼン（沸点202℃）、イソプロピルベンゼン（沸点152℃）、1, 2-ジエチルベンゼン（沸点183℃）、1, 3-ジエチルベンゼン（沸点181℃）、1, 4-ジエチルベンゼン（沸点184℃）、シクロヘキシルベンゼン（沸点239℃）、ジペンテン（沸点177℃）、2, 6-ジメチルナフタレン（沸点262℃）、p-シメン（沸点177℃）、ショウ脳油（沸点160～185℃）、ソルベントナフサ（沸点110～200℃）、cis-デカリン（沸点196℃）、trans-デカリン（沸点187℃）、デカン（沸点174℃）、テトラリン（沸点207℃）、テレピン油（沸点153～175℃）、灯油（沸点200～245℃）、ドデカン（沸点216℃）、分岐型ドデシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等が挙げられる。

【0026】ケトン・アルデヒドとしては、アセトフェノン（沸点201.7℃）、イソホロン（沸点215.3℃）、ホロン（沸点198～199℃）、メチルシクロヘキサノン（沸点169.0～170.5℃）、メチル- α -ヘプチルケトン（沸点195.3℃）等が挙げられる。エステルとしては、フタル酸ジエチル（沸点296.1℃）、酢酸ベンジル（沸点215.5℃）、 γ -ブチロラクトン（沸点204℃）、シュウ酸ジブチル（沸点240℃）、酢酸2-エチルヘキシル（沸点198.6℃）、安息香酸エチル（沸点213.2℃）、ギ酸ベンジル（沸点203℃）等が挙げられる。含窒素化合物としては、N-メチルピロリドン（沸点202℃）等が挙げられる。また、含硫黄化合物としては、スルホラン（沸点285℃）等が挙げられる。

【0027】固体の添加剤としては、シクロヘキシルベンゼン（沸点240.12℃）、1-デカノール（沸点231℃）、1-ウンデカノール（沸点243℃）、1-ドデカノール（沸点259℃）、ベンジルアルコール（沸点205.45℃）、1, 3-プロペンジオール（沸点214℃）、1, 4-ブタンジオール（沸点229.2℃）、1, 5-ペンタンジオール（沸点242.4℃）、グリセリン（沸点290℃）、キシレノール類（沸点201～226℃）、シュウ酸エステル、シュウ酸ジエチル（沸点185.4℃）、シュウ酸ジブチル（沸点245.5℃）、シュウ酸ジペンチル（沸点15

1. 4℃)、マレイン酸エステル、酒石酸ジブチル(沸点312℃)、フタル酸ジメチル(沸点282℃)、フタル酸ジエチル(沸点295℃)、エチレングリコールジエステル、ベンジルセロソルブ(沸点256℃)、フェニルセロソルブ(沸点244.7℃)等が挙げられる。

【0028】また、分解性添加物としては、蟻酸アンモニウム(分解温度180℃以上)、酢酸アンモニウム、炭酸アンモニウム(分解温度58℃)等が挙げられる。また、樹脂溶液に含有させる硬化促進剤としては、例えば塩化白金酸・六水和物のような白金を含む化合物を高エネルギー線の種類によって適宜選択して使用することができる。

【0029】

【実施例】本発明の製造方法により実際に下記の半導体装置を製造し、絶縁層のシリカへの転化性及び比誘電率を測定した。シリカへの転化性は、フーリエ変換赤外線吸収分光分析により、絶縁層中に残存するSi-H結合の割合(%)をスピコート直後を100%として測定することにより判断した。また、比誘電率はシリコンウエハ上に形成した試料を温度25°、1メガヘルツの条件下で測定した。測定はアルミ電極を形成したサンドイッチ方式で配線間の容量をインピーダンスアナライザを用いて行った。

【0030】実施例1

水素シルセスキオキサン樹脂(数平均分子量1540、重量平均分子量7705、分子量1500以下の成分41%、軟化点90℃)を分子量分別し、数平均分子量5830、重量平均分子量11200、軟化点180℃のフラクションを得た。このフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分18重量%の溶液を調整した。この溶液に、溶液重量に対して1重量%のシクロヘキシルベンゼンを添加した。

【0031】この溶液から、シリコンウエハ上にアルミ多層配線構造(段差高が0.5μm、段差幅及び段差間隔が各0.18μmの配線パターン)を有する半導体装置の層間絶縁層を形成した。具体的には、下地段差をCVD膜で被覆した後、上記溶液をシリコンウエハ上に、回転速度500rpmの前回転で3秒間、次いで回転速度5000rpmの本回転で10秒間にてスピコートし、さらに溶剤を十分に蒸発させた後、室温で10分間放置し、最深部で8010Åの膜厚を形成した。このウエハに酸素が70ppm含まれる窒素気流下において加速電圧165kVの電子線照射装置で80Mradのドーズ量の電子線を照射した。この状態では絶縁層のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピコート直後よりも低下していた。

【0032】次いで、上述のウエハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下において400℃で1時間アニールした後、これを取り出して室温で10分間

放置した。このウエハ上に形成された絶縁層中に残存するSi-H結合の割合は74%であり、水素シルセスキオキサン樹脂の26%がシリカへ転化したことが判った。また、転化後の絶縁層においてクラックの発生等の異常は認められなかった。

【0033】さらに、この絶縁層上にCVD膜を形成した後、ビアホールコンタクト形式による多層配線構造を取った。この半導体装置の絶縁層における比誘電率は2.5であり、電気的特性に異常は見られなかった。

10 実施例2

実施例1のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分18重量%の溶液を調整した。この溶液に、溶液重量に対して10重量%のシクロヘキシルベンゼンを添加した。

【0034】この溶液から、シリコンウエハ上にアルミ多層配線構造(段差高が0.5μm、段差幅及び段差間隔が各0.18μmの配線パターン)を有する半導体装置の層間絶縁層を形成した。具体的には、下地段差をCVD膜で被覆した後、上記溶液をシリコンウエハ上に、回転速度500rpmの前回転で3秒間、次いで回転速度5000rpmの本回転で10秒間にてスピコートし、さらに溶剤を十分に蒸発させた後、室温で10分間放置し、最深部で8020Åの膜厚を形成した。このウエハに酸素が70ppm含まれる窒素気流下において加速電圧165kVの電子線照射装置で80Mradのドーズ量の電子線を照射した。この状態では絶縁層のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピコート直後よりも低下していた。

【0035】次いで、上述のウエハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下において400℃で1時間アニールした後、これを取り出して室温で10分間放置した。このウエハ上に形成された絶縁層中に残存するSi-H結合の割合は73%であり、水素シルセスキオキサン樹脂の27%がシリカへ転化したことが判った。また、転化後の絶縁層においてクラックの発生等の異常は認められなかった。

【0036】さらに、この絶縁層上にCVD膜を形成した後、ビアホールコンタクト形式による多層配線構造を取った。この半導体装置の絶縁層における比誘電率は2.4であり、電気的特性に異常は見られなかった。

実施例3

実施例1のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分20重量%の溶液を調整した。この溶液に、溶液重量に対して10重量%のシクロヘキシルベンゼンを添加した。

【0037】この溶液から、シリコンウエハ上にアルミ多層配線構造(段差高が1.0μm、段差幅及び段差間隔が各0.18μmの配線パターン)を有する半導体装置の層間絶縁層を形成した。具体的には、下地段差をCVD膜で被覆した後、上記溶液をシリコンウエハ上に、

回転速度 500 rpm の前回転で 3 秒間、次いで回転速度 4500 rpm の本回転で 10 秒間にてスピコートし、さらに溶剤を十分に蒸発させた後、室温で 10 分間放置し、最深部で 13200 Å の膜厚を形成した。このウエハに酸素が 70 ppm 含まれる窒素気流下において加速電圧 165 kV の電子線照射装置で 80 Mrad のドーズ量の電子線を照射した。この状態では絶縁層のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピコート直後よりも低下していた。

【0038】次いで、上述のウエハを石英炉中で、酸素が 10 ppm 含まれる窒素気流下において 400℃ で 1 時間アニールした後、これを取り出して室温で 10 分間放置した。このウエハ上に形成された絶縁層中に残存する Si-H 結合の割合は 74% であり、水素シルセスキオキサン樹脂の 26% がシリカへ転化したことが判った。また、転化後の絶縁層においてクラックの発生等の異常は認められなかった。

【0039】さらに、この絶縁層上に CVD 膜を形成した後、ビアホールコンタクト形式による多層配線構造を取った。この半導体装置の絶縁層における比誘電率は 2.4 であり、電気的特性に異常は見られなかった。

実施例 4

実施例 1 のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分 18 重量% の溶液を調整した。この溶液に、溶液重量に対して 10 重量% のアミルベンゼンを添加した。

【0040】この溶液から、シリコンウエハ上にアルミ多層配線構造（段差高が 0.5 μm、段差幅及び段差間隔が各 0.18 μm の配線パターン）を有する半導体装置の層間絶縁層を形成した。具体的には、下地段差を CVD 膜で被覆した後、上記溶液をシリコンウエハ上に、回転速度 500 rpm の前回転で 3 秒間、次いで回転速度 5000 rpm の本回転で 10 秒間にてスピコートし、さらに溶剤を十分に蒸発させた後、室温で 10 分間放置し、最深部で 8000 Å の膜厚を形成した。このウエハに酸素が 70 ppm 含まれる窒素気流下において加速電圧 165 kV の電子線照射装置で 80 Mrad のドーズ量の電子線を照射した。この状態では絶縁層のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピコート直後よりも低下していた。

【0041】次いで、上述のウエハを石英炉中で、酸素が 10 ppm 含まれる窒素気流下において 400℃ で 1 時間アニールした後、これを取り出して室温で 10 分間放置した。このウエハ上に形成された絶縁層中に残存する Si-H 結合の割合は 74% であり、水素シルセスキオキサン樹脂の 26% がシリカへ転化したことが判った。また、転化後の絶縁層においてクラックの発生等の異常は認められなかった。

【0042】さらに、この絶縁層上に CVD 膜を形成した後、ビアホールコンタクト形式による多層配線構造を

取った。この半導体装置の絶縁層における比誘電率は 2.4 であり、電気的特性に異常は見られなかった。

実施例 5

実施例 1 のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分 18 重量% の溶液を調整した。この溶液に、溶液重量に対して 10 重量% のビフェニルを添加した。

【0043】この溶液から、シリコンウエハ上にアルミ多層配線構造（段差高が 0.5 μm、段差幅及び段差間隔が各 0.18 μm の配線パターン）を有する半導体装置の層間絶縁層を形成した。具体的には、下地段差を CVD 膜で被覆した後、上記溶液をシリコンウエハ上に、回転速度 500 rpm の前回転で 3 秒間、次いで回転速度 5000 rpm の本回転で 10 秒間にてスピコートし、さらに溶剤を十分に蒸発させた後、室温で 10 分間放置し、最深部で 8015 Å の膜厚を形成した。このウエハに酸素が 70 ppm 含まれる窒素気流下において加速電圧 165 kV の電子線照射装置で 80 Mrad のドーズ量の電子線を照射した。この状態では絶縁層のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピコート直後よりも低下していた。

【0044】次いで、上述のウエハを石英炉中で、酸素が 10 ppm 含まれる窒素気流下において 400℃ で 1 時間アニールした後、これを取り出して室温で 10 分間放置した。このウエハ上に形成された絶縁層中に残存する Si-H 結合の割合は 74% であり、水素シルセスキオキサン樹脂の 26% がシリカへ転化したことが判った。また、転化後の絶縁層においてクラックの発生等の異常は認められなかった。

【0045】さらに、この絶縁層上に CVD 膜を形成した後、ビアホールコンタクト形式による多層配線構造を取った。この半導体装置の絶縁層における比誘電率は 2.4 であり、電気的特性に異常は見られなかった。

実施例 6

水素シルセスキオキサン樹脂（数平均分子量 1540、重量平均分子量 7705、軟化点 90℃）を分子量分別し、数平均分子量 743、重量平均分子量 1613、軟化点 25℃ のフラクションを得た。このフラクションをヘキサメチルジシロキサン/オクタメチルトリシロキサン（30/70 重量%）の混合溶剤に溶解し、固形分 25 重量% の溶液を調整した。この溶液に、溶液重量に対して 10 重量% のシクロヘキシルベンゼンを添加した。

【0046】この溶液から、シリコンウエハ上にアルミ多層配線構造（段差高が 0.5 μm、段差幅及び段差間隔が各 0.18 μm の配線パターン）を有する半導体装置の層間絶縁層を形成した。具体的には、下地段差を CVD 膜で被覆した後、上記溶液をシリコンウエハ上に、回転速度 500 rpm の前回転で 3 秒間、次いで回転速度 3000 rpm の本回転で 10 秒間にてスピコートし、さらに溶剤を十分に蒸発させた後、室温で 10 分間

放置し、最深部で8015Åの膜厚を形成した。このウエハに酸素が70ppm含まれる窒素気流下において加速電圧165kVの電子線照射装置で160Mradのドーズ量の電子線を照射した。この状態では絶縁層のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンコート直後よりも低下していた。

【0047】次いで、上述のウエハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下において400℃で1時間アニールした後、これを取り出して室温で10分間放置した。このウエハ上に形成された絶縁層中に残存するSi-H結合の割合は72%であり、水素シルセスキオキサン樹脂の28%がシリカへ転化したことが判った。また、転化後の絶縁層においてクラックの発生等の異常は認められなかった。

【0048】さらに、この絶縁層上にCVD膜を形成した後、ビアホールコンタクト形式による多層配線構造を取った。この半導体装置の絶縁層における比誘電率は2.2であり、電気的特性に異常は見られなかった。

実施例7

二酸化ケイ素の前駆体である有機スピンオングラス（東京応用化学工業株式会社製：OCD-TYPE7）に、10重量%のシクロヘキシルベンゼンを添加した。

【0049】この溶液から、シリコンウエハ上にアルミ多層配線構造（段差高が0.5μm、段差幅及び段差間隔が各0.18μmの配線パターン）を有する半導体装置の層間絶縁層を形成した。具体的には、下地段差をCVD膜で被覆した後、上記溶液をシリコンウエハ上に、回転速度500rpmの前回転で3秒間、次いで回転速度5000rpmの本回転で10秒間にてスピンコートし、さらに溶剤を十分に蒸発させた後、室温で10分間放置し、最深部で7520Åの膜厚を形成した。このウエハに酸素が70ppm含まれる窒素気流下において加速電圧165kVの電子線照射装置で80Mradのドーズ量の電子線を照射した。この状態では絶縁層のメチルイソブチルケトンへの溶解性はスピンコート直後よりも低下していた。

【0050】次いで、上述のウエハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下において400℃で1時間アニールした後、これを取り出して室温で10分間放置したところ、シリカへ転化したことが判った。また、転化後の絶縁層においてクラックの発生等の異常は認められなかった。さらに、この絶縁層上にCVD膜を形成した後、ビアホールコンタクト形式による多層配線構造を取った。この半導体装置の絶縁層における比誘電率は2.6であり、電気的特性に異常は見られなかった。

【0051】比較例1

実施例1のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分18重量%の溶液を調整した。この溶液から、シリコンウエハ上にアルミ多層配線構造（段差高が

0.5μm、段差幅及び段差間隔が各0.18μmの配線パターン）を有する半導体装置の層間絶縁層を形成した。具体的には、下地段差をCVD膜で被覆した後、上記溶液をシリコンウエハ上に、回転速度500rpmの前回転で3秒間、次いで回転速度5000rpmの本回転で10秒間にてスピンコートし、さらに溶剤を十分に蒸発させた後、室温で10分間放置し、最深部で8015Åの膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下において400℃で1時間アニールした後、これを取り出して室温で10分間放置した。このウエハ上に形成された絶縁層中に残存するSi-H結合の割合は75%であり、水素シルセスキオキサン樹脂の25%がシリカへ転化したことが判った。また、転化後の絶縁層においてクラックの発生等の異常は認められなかった。

【0052】さらに、この絶縁層上にCVD膜を形成した後、ビアホールコンタクト形式による多層配線構造を取った。この半導体装置の絶縁層における比誘電率は2.8であり、電気的特性に異常は見られなかった。

比較例2

実施例1のフラクションをメチルイソブチルケトンに溶解し、固形分20重量%の溶液を調整した。

【0053】この溶液から、シリコンウエハ上にアルミ多層配線構造（段差高が1.0μm、段差幅及び段差間隔が各0.18μmの配線パターン）を有する半導体装置の層間絶縁層を形成した。具体的には、下地段差をCVD膜で被覆した後、上記溶液をシリコンウエハ上に、回転速度500rpmの前回転で3秒間、次いで回転速度4500rpmの本回転で10秒間にてスピンコートし、さらに溶剤を十分に蒸発させた後、室温で10分間放置し、最深部で13100Åの膜厚を形成した。このウエハを石英炉中で、酸素が10ppm含まれる窒素気流下において400℃で1時間アニールした後、これを取り出して室温で10分間放置した。このウエハ上に形成された絶縁層中に残存するSi-H結合の割合は75%であり、水素シルセスキオキサン樹脂の25%がシリカへ転化したことが判った。また、転化後の絶縁層は膜厚が大幅に低下し、クラックが観察された。

【0054】さらに、この絶縁層上にCVD膜を形成した後、ビアホールコンタクト形式による多層配線構造を取った。この半導体装置の絶縁層における比誘電率は2.8であり、装置の一部に電気的コンタクト不良が見られた。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、無機及び／又は有機樹脂を溶剤中に溶解した溶液を半導体基板上に塗布し、樹脂を高エネルギー線の照射により硬化させて絶縁層を形成すると共に、その硬化開始以降に該絶縁層内でガスを発生せしめて該絶縁層を低密度化することにより、絶縁層の比誘電率を2.7未満にするこ

とが可能になるので、半導体基板上に絶縁層を介して少なくとも1層の導電層からなる配線構造を設けた半導体装置において、配線間隔が $0.18\mu\text{m}$ より狭くなるような高集積回路であっても、配線間の寄生容量を十分に低減することができる。

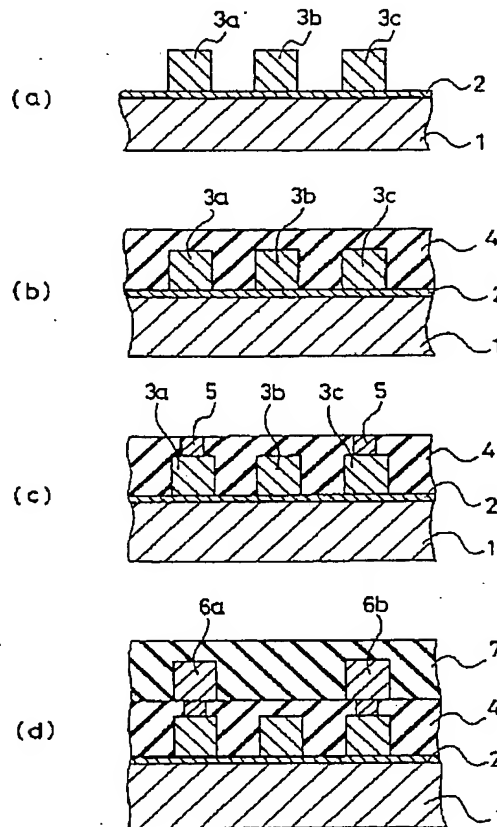
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施態様からなる半導体装置の製造方法の各工程を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 半導体基板（シリコンウエハ）
- 2 下地絶縁層（BPSG膜）
- 3a, 3b, 3c 下層配線
- 4, 7 層間絶縁層
- 5 スルーホール
- 6a, 6b 上層配線

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 基
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内

(72)発明者 小林 昭彦
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内
(72)発明者 峰 勝利
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内